Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Tübingen.
Vorstand: Professor Dr. med., Dr. med. dent. h. c. Peckert.

Die Grundlagen der methodischen Prüfung von Zink- und Aluminiumphosphatzementen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Zahnheilkunde
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen
vorgelegt

von

Paul Golder
aus Hülben

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1931

Zum Druck genehmigt von der Medizinischen Fakultät Tübingen

Dekan: Prof. Dr. Kohlrausch

Referent: Prof. Dr. Wannenmacher

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	5
Chemische Untersuchung von Zementpulver und Flüssigkeit	12
Herstellung der Prüfkörper	13
Erhärtungszeit	13
Stoßfestigkeit	14
Druckfestigkeit	14
Veränderungen in Luft, Wasser und Säuren	15
Freie Säure und saure Salze	16
p_H-Bestimmung	20
Löslichkeit der Zemente	21
Porosität	22
Primäre Abbindezeit	23

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548004_0116

Im Jahre 1913 hat Proell und 1927 Kulka auf Grund ihrer großen Arbeiten die Forderung nach einer zu erstrebenden kurzen, exakten Untersuchungsmethode, einer sog. Normenprüfung der Zemente, aufgestellt. Die Untersuchungen, die infolge der mangelnden Kenntnisse des Aufbaus der Zemente von der praktischen Seite, d. h. durch eine Menge Versuche angegriffen werden mußten, in der Hoffnung, dadurch auch einen Einblick in die chemischen Vorgänge bei ihrer Bildung zu gewinnen, können von einem Einzelnen auch wohl kaum bewältigt werden. Erst durch Nachprüfung und Verbesserung ist es also möglich, exakte Methoden zu erhalten, aus denen eine derartige kurze Prüfung herausgearbeitet werden könnte. So ist auch bis heute ihre Forderung trotz ihrer großen Vorarbeit noch nicht in Erfüllung gegangen, obwohl die Literatur über Zementuntersuchungen entsprechend der Menge Autoren schon sehr umfangreich ist, allerdings auch ebenso vielgestaltig die versuchten Methoden. Von diesen möchte ich zunächst die von Kulka nennen, da dessen Arbeitsweise von Rebel übernommen und unabhängig von ihm durchgeführt wurde und so der erste ernstliche Versuch entstand, eine einheitliche Arbeitsmethode mit möglichst einwandfreien Ergebnissen zu erhalten. Einen weiteren Schritt auf dem Wege der systematischen Untersuchung stellt die Arbeit Diecks dar, die aus all den vielen Untersuchungen alle Untersuchungsmöglichkeiten zusammenstellt und außerdem zu jedem Punkt der in 3 Klassen eingeteilten Tabelle eine Methode und genaue Charakterisierung gibt. Diese Arbeit, die 1922 unter dem Titel „Über eine methodische Prüfung der Silikatzemente" erschien, stellt somit eine erschöpfende Zusammenstellung alles dessen dar, was sich in chemischer und pysikalischer Hinsicht bei Zementen untersuchen läßt. Ich gebe sie deshalb hier wieder:

I. Vorbereitende Arbeiten, beziehen sich auf
1. Mischungsverhältnis von Pulver und Säure
2. Dauer der Vermischung
3. Herstellung der Prüfkörper.

II. Chemische Prüfungen, sie umfassen
1. Prüfungsart der Abbindezeit

2. Abbindedauer
   a) bei Zimmertemperatur
   b) bei Temperatur des geöffneten Mundes
   c) bei Temperatur des Körpers
   d) bei Luftabschluß
3. Zeitlicher Ablauf der Abbindung
4. Neutralisationswärme
5. Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit
6. Hydratisierung
   a) Vergleichsprüfung vor und nach Hydratisierung bezüglich Härte und Transparenz
   b) Vergleichsprüfung über Härte und Transparenz nach Austrocknung bereits hydratisierter Masse
   c) Prüfung nach Austrocknung und Wiederhydratisierung
7. Verhalten in saurer Lösung
   Verhalten in alkalischer Lösung
8. Säureabspaltung
9. Arsenprüfung.

III. Physikalische Prüfungen, sie umfassen

1. Feinheit des Pulvers
2. Druckfestigkeit
3. Stoßfestigkeit
4. Biegefestigkeit (Kohäsion)
5. Härte
6. Dichte
7. Formbeständigkeit
8. Transparenz.

Es würde also lediglich noch übrig bleiben, auf dieser Basis sämtliche Zemente zu untersuchen. Wie vorausgeschickt, haben Kulka und Rebel derartige Untersuchungen in ihren Arbeiten durchgeführt, über die Kulka regelmäßig von 1905 bis 1911 und dann 1927 berichtete, während Rebels hauptsächlichste Arbeiten 1923 erschienen. Vor allem führte Kulka die auch von Richter angewandte Titrationsmethode zur Feststellung „freier Säure" im abgebundenen Zement weiter aus und titrierte auch die verwendete Zementflüssigkeit unter Angabe der für eine angegebene Menge verbrauchten ccm n/2 KOH. Rebel bestimmte ebenfalls, jedoch ohne Angabe der Methode, den „relativen" Prozentgehalt an Orthophosphorsäure, um feststellen zu können, wieviel Prozent Säure vom Pulver gebunden wird. Er führte außerdem für sämtliche Titrationen des abgebundenen Zementes destilliertes Wasser als feststehende Vergleichskonstante ein. Als weitere Ergebnisse all dieser Untersuchungen

seien noch einige Resultate hervorgehoben, die auf bis dahin neuen Versuchen beruhen. Dazu gehört vor allem der von Dieck aufgestellte „Reaktionsindex", der es ermöglicht, die chemisch-physikalischen Vorgänge in einzelnen Zementen zu vergleichen, weiter die Feststellung der „Empfindlichkeitsdauer", als welche er die Zeit bezeichnet, die der Zement gegen Wasser empfindlich ist, d. h. Wasser in chemischer Bindung aufnimmt (hydratisiert). Die Feinheitsbestimmung des Pulvers, die Bestimmung der Härte und der Säureabspaltung durch Dieck und ebensolche Bestimmungen Sprungmanns, ferner Richters Feststellung des Glührückstandes der in 0,5%iger Milchsäure gelösten Anteile, möchte ich nur kurz erwähnen.

Außer diesen Arbeiten sind als grundlegende, insofern als sie zu den ersten Versuchen der Zementuntersuchung gehören, die von Morgenstern und Sachs zu erwähnen. All die vielen andern, die sich außerdem noch mit derartigen Untersuchungen beschäftigt haben, hier aufzuführen, würde zu weit gehen. Nur ist zu erwähnen, daß ihre Ergebnisse die Basis für eine stetige Weiterentwicklung bildeten.

Wie schon Dieck betonte, ist kein grundsätzlicher Unterschied in der Prüfungsmethode der Zink- und Alumniumsphosphatzemente vorhanden. Für unsere Untersuchungen benutzten wir mit wenigen Ausnahmen Zinkphosphatzement.

Bei unseren Versuchen, diese Phosphatzemente nach einer kurzen, praktischen, jedoch möglichst einwandfreien Methode zu untersuchen, bedienten wir uns zunächst derselben oder ähnlicher Methoden, wie sie von Dieck, Kulka etc. verwendet wurden. Abweichende Resultate veranlaßten mich, diese Methoden auf ihre Exaktheit zu untersuchen, und ich fand hier auch, daß manche angenommenen bzw. nötigen Voraussetzungen nicht gegeben waren. Wohl lassen unter genau denselben Bedingungen bzw. mit denselben Ungenauigkeiten erhaltene Resultate einen gewissen Vergleich zu, doch glaube ich, daß es nötig ist, die Fehlerquellen soweit als möglich auszuschalten bzw. als solche erkennen zu können und die Methoden weiter so zu präzisieren, daß sie von anderer Seite ebenso ausgeführt werden können.

Da diese Voraussetzungen noch nicht ganz erfüllt sind, war es mir nicht möglich, die bisherigen Untersuchungsmethoden als einwandfrei genug anzusehen, sie als Basis für eine kurze Untersuchungsmethode zu benützen, und ich habe versucht, die Vorbedingungen dafür dem Ziele näher zu bringen.

Außer diesem Zwecke zu dienen, soll diese Arbeit noch einige neue Ergebnisse und damit verbunden kleine methodische Neuerungen bringen, wobei ich mir bewußt bin, daß manche bis jetzt nicht erkannte oder zu vermeidende Fehlerquelle darin enthalten sein kann.

Davon ausgehend, daß für die exakte Untersuchung eines Körpers die genaue Kenntnis der ihn aufbauenden Stoffe mit das Wichtigste ist, führte ich zunächst eine chemisch-qualitative Analyse von Zementpulver und Zementflüssigkeit durch. Diese ergab für Harvard-Zementpulver und Jakobsen-Zementflüssigkeit, als Beispiele von Phosphatzementen, folgende Resultate:

Pulver: Zn Mg Si (Spuren von Ca und K als Verunreinigung)
Flüssigkeit: PO_4 Zn (als $Zn(H_2PO_4)_2$).

Die quantitative Untersuchung, die sich auf die Zementflüssigkeit beschränkte, ergab:

Freie Orthophosphorsäure	1,50%	(sämtliche Werte abgerundet).
Gebundene Orthophosphorsäure	53,5%	
Zink	18 %	
Wasser	27 %	

Wenn zur qualitativen Analyse nur zu bemerken ist, daß Pyro- und Metaphosphorsäure mit den gewöhnlichen Methoden nicht nachgewiesen werden konnten, so möchte ich doch zur quantitativen Analyse einen Überblick über die versuchten Methoden geben. Wie einleitend bemerkt, hat schon K u l k a den Gehalt der Zementflüssigkeit an Säure festgestellt. Er benützte dazu die titrimetrische Bestimmung mit Lauge nach eigener Methode unter Angabe der verbrauchten ccm n/2 KOH. Da die Säurewirkung des abgebundenen Zements auch durch Titration mit Lauge und dem Indikator Phenolphthalein festgestellt zu werden pflegt, habe ich versucht, mit dieser als der einfachsten Methode die Bestimmung durchzuführen. Phosphorsäure ist aber gerade die quantitativ wohl am schwierigsten zu bestimmende anorganische Säure, weshalb ich des besseren Verständnisses wegen hier erst die chemischen Umsetzungen bei der Titration folgen lasse, wobei der in Klammern stehende Indikator die quantitative Umsetzung anzeigt:

1. $H_3PO_4 + NaOH = Na\,H_2PO_4 + H_2O$ (Methylorange)
2. $NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$ (Phenolphthalein).

Titriert man die freie Säure, so erhält man nach obigen Formeln mit Methylorange den Umschlag nach der Bildung des primären Salzes. Fügt man nun Phenolphthalein zu und titriert weiter, so tritt der Umschlag nach der Bildung des sekundären Salzes ein. Man braucht somit beidemale dieselbe Menge normaler Lauge und bestimmt damit zuerst $^1/_3$, zuletzt $^2/_3$ der freien Säure. Ohne auf die Tatsache weiter einzugehen, daß der Umschlag beider Indikatoren trotz Zufügen von NaCL-Lösung wegen hydrolytischer Spaltung nie ganz scharf wird, wird im vorliegenden Fall die Bestimmung vom

Methylorange — bis zum Phenolphthaleinumschlag dadurch illusorisch daß in der Zementflüssigkeit primäres Zinkphosphat enthalten ist, das ebenfalls mit der Lauge reagiert, wodurch, wie die Versuche auch ergaben, ein Mehrfaches der für die freie Säure nötigen Lauge verbraucht wird. Da aber wegen des amphotheren Charakters des Zinks dessen Reaktion mit NaOH nach den Resultaten auf diese Art nicht quantitativ ausgewertet werden kann, ist diese zweite Bestimmung hinfällig. Die Bestimmung der freien Säure ist aber nur dann möglich, wenn die p_H des Methylorange mit der des primären Zinkphosphats übereinstimmt. Die genaue Bestimmung der freien Säure ergab jedoch ganz andere Werte als die titrimetrische, was auf die Verschiedenheit der p_H schließen läßt. Da sich damit die Titration mit Lauge als unbrauchbar erwiesen hat, suchte ich nach einer andern, möglichst ähnlichen Bestimmung. So führte ich zunächst die Titration mit Uranylacetatlösung in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von Ammonsalzen mit Ferrocyankalium als Indikator nach der sog. Tüpfelmethode durch (nach Treadwell). Man erhält damit die Gesamtphosphorsäure (freie Säure und sämtliche Salze). Blinde Versuche haben aber ergeben, daß nur bei ganz exakter Arbeitsweise befriedigende Resultate erzielt werden. Es muß dabei aber nicht nur jeder Versuch doppelt ausgeführt werden, sondern auch die verwendete Uranylacetatlösung auf die Konzentration der zu titrierenden Säurelösung eingestellt sein. Ich habe daher zum Vergleich noch die sicherste Art der Bestimmung, die gravimetrische, durchgeführt und die Gesamtphosphorsäure durch Fällen mit Ammonmolybdat als $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$ zur Wägung gebracht.

Bei evtl. Anwesenheit von Meta- und Pyrophosphorsäure ist es bei dieser Art der Bestimmung außerdem möglich, durch mehrstündiges Erhitzen mit Salpetersäure diese in Orthosäure überzuführen.

Die Menge des vorhandenen Zinks wurde durch Fällen mit Natriumkarbonat als Zinkoxyd bestimmt.

Den Gesamtwassergehalt erhielt ich durch mehrstündiges Erhitzen im Stahlkugelbad bis zur Metasäure.

Nach diesem Überblick über die verschiedenen Methoden lasse ich nun die Einzelergebnisse der Phosphorsäurebestimmungen zum Vergleich folgen:

1. Titration bis zum Methylorangeumschlag	21 %	H_3PO_4
2. Titration bis zum Phenolphthaleinumschlag		
a) Gesamtphosphorsäure	68 %	H_3PO_4
b) Gebundene Phosphorsäure	46 %	H_3PO_4
c) Gehalt an Zn	30 %	
3. Titration mit Uranylacetat	54,2%	H_3PO_4

4. Gravimetrische Bestimmung 55 % H_3PO_4
5. Nach der Formel Kulkas umgerechnet (siehe unten) 70 % H_3PO_4

Zusammenfassend ist zu sagen, daß für eine einmalige Bestimmung der Zementflüssigkeit die gravimetrische unbedingt am einfachsten und genauesten ist, da die durch Titration gefundenen Werte in keinem Verhältnis zum tatsächlichen Gehalt an H_3PO_4 und Zn stehen. Wie einleitend bemerkt, hat schon Rebel in seiner Arbeit „Haben unsere Aluminiumphosphatfüllungen eine spezifisch schädigende Wirkung auf die Pulpa?" einen „relativen" Gehalt an Phosphorsäure für einige Zementflüssigkeiten bestimmt. Über die Art der Bestimmung gibt er jedoch leider nichts an.

Aus der Arbeit Kulkas „Über die Möglichkeit chemischer bzw. pathologischer Wirkungen von Zementfüllungen" aus dem Jahre 1911 ist zu entnehmen, daß auch er schon feststellte, daß die durch Titration mit Lauge gewonnenen Werte nicht mit dem tatsächlichen Gehalt an H_3PO_4 übereinstimmen. Er stellte deshalb in dieser Arbeit, die er in einer Veröffentlichung im Jahre 1927 unter dem Titel „Die neueren Zemente und ihre Eigenschaften" als grundlegend bezeichnet, eine Formel auf, nach der umgerechnet seine Werte exakte Resultate liefern sollen. Da einige Autoren behaupten, die Titration des abgebundenen Zementes stelle — vielleicht nach dieser Umrechnung? — eine genaue Bestimmung der vorhandenen Phosphorsäure dar, habe ich meine titrimetrisch gefundenen Werte danach umgerechnet. Ehe ich diese Formel angebe, möchte ich die Bestimmungen, die dazu führten, gekürzt wiedergeben.

Kulka stellt fest, daß bei der Titration der Zementsäuren mit Lauge meist schon vor dem Methylorangeumschlag ein Niederschlag ausfällt. Er behauptet, dieser Niederschlag zeige die Umsetzung der freien Phosphorsäure in primäres Salz genauer an als der Umschlag des Indikators. Er titriert deshalb bis zu diesem Niederschlag (ev. bis zum Methylorangeumschlag) und nennt die Anzahl dazu verbrauchter n/2 KOH X ccm, die bis zum Phenolphthaleinumschlag verbrauchten a ccm. Nach seinen Versuchen beruht der Vorgang der Titration auf folgender Formel:

$$x\ H_3PO_4 + y\ MH_2PO_4\ (+ a\ KOH) = b\ K_2HPO_4 + c\ M_3PO_4 + d\ K_3PO_4$$

(wobei M eine Metallvalenz darstellt).

Durch blinde Versuche fand er außerdem, daß der sich bildende Niederschlag aus tertiären Phosphaten besteht und etwa $^1/_{10}$ der gebrauchten Lauge in diesen Niederschlag geht. Er führt deshalb den Wert

$$V = \frac{\text{gefundenes Pyrophosphat}}{\text{dem insges. zugef. Alkali entspr. Pyroph.}}$$

ein, den er fand, indem er vom Niederschlag abfiltrierte, das Filtrat eindampfte und durch Glühen als Pyrophosphat bestimmte. Dieser Wert ist nach seinen Angaben ziemlich konstant.

Es ist nun nach K u l k a weiter:

$V = \frac{2b}{a} a = 2b + 3d \quad y = 3c \quad x + y - b + c + d$ also $x + y = \frac{1}{4}(a$

$(V + 2) - 2x) -$ Äquivalenzzahl des 2. Säurewasserstoffes, $2x + y$ = Zahl der ccm n/2 KOH, die allen 3 Valenzen entsprechen. Ob diese Formeln in der Praxis der Zementuntersuchung verwendet werden, entgeht meiner Kenntnis.

Meine Untersuchung galt der Feststellung, ob diese Formeln allgemein gültig sind. Ich gebe nun hier die Werte von 4 verschiedenen Titrationen, nach dieser Formel errechnet, daneben die von 3 gravimetrischen Bestimmungen an:

Titrimetrisch:	Gravimetrisch:
1) 72,22% PO_4	1) 53,83% PO_4
2) 72,84% „	2) 53,74% „
3) 69,95% „	3) 53,74% „
4) 71,28% „	

Damit ist m. E. bewiesen, daß sie keine allgemeine Gültigkeit hat, somit unbrauchbar ist, da die genaue Ausführung der Methode zu umständlich ist, als daß sie jemals angewandt werden wird. Damit ist aber meine Ansicht berechtigt, daß die Titration mit Lauge zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure bis jetzt unbrauchbar ist. Die Möglichkeit der Anwendung dieser Formel und vor allem des Faktors V bei der Titration des a b g e b u n d e n e n Zementes, die K u l k a ohne Nachprüfung ihrer Richtigkeit vornimmt „in der Annahme, daß sich die Verhältnisse nicht allzusehr ändern", ist aber damit auch sehr in Frage gestellt.

In der Arbeit K u l k a s fehlt aber auch jede Kontrollbestimmung, ob die Ergebnisse der blinden Versuche auch auf andere Konzentrationsverhältnisse übertragbar sind. Wenn ich glaube, durch meine Versuche den praktischen Wert dieser Arbeit festgestellt zu haben, so möchte ich zu ihrer Theorie einiges aus der neueren Literatur der Chemie anführen. In dem „Journal of the American Chemical Society" Vol. XLII 1920, Seite 1433 haben drei Chemiker des Laboratoriums der S. S. White Gesellschaft unter dem Thema „The System Zinc Oxyde, Phosphorus Pentoxyde and Water at 25° and 37°" die Gleichgewichtsverhältnisse dieses Systems untersucht, unter dem speziellen Hinweis, daß dieses System nur für Zahnzemente praktische Bedeutung habe. Ich gebe hier nur eine kurze Tabelle

daraus wieder, die die bei verschiedenen Konzentrationen entstandenen Bodenkörper enthält:

Temp:	Konzentration:			Bodenkörper:
25°	15,2 % P_2O_5	7,5 %	ZnO	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
25°	40 % „	18,8 %	„	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O + ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
37°	20,3 % „	10,1 %	„	$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O + ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
37°	34,6 % „	17,6 %	„	$ZnHPO_4 \cdot H_2O + ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$
37°	45,7 % „	18,5 %	„	$ZnHPO_4 \cdot H_2O + Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Außer dieser Arbeit möchte ich hier noch einige in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie 1924, Seite 277—279 veröffentlichte Untersuchungen anderer Chemiker anfügen. Nach diesen Angaben fand Mitscherlich beim Versetzen einer Zinksalzlösung mit Na-Ka-Ammonphosphat einen Niederschlag von $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$, während die Lösung sauer wird.

Schindler fand nur 2 Mol. H_2O, Graham $ZnHPO_4 \cdot H_2O$.

Heintz erhielt in dem auf verschiedene Art gewonnenen Zink-Orthophosphat, auch bei Wiederholung der Versuche von Graham, stets ein Gemisch von Tetrahydrat mit der Verbindung $ZnHPO_4 \cdot xH_2O$. Wenn man nun sieht, wie exakte Untersuchungen — wie man wohl annehmen darf — so verschiedene Resultate ergeben, wie außerdem die Temperatur und Konzentration eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen, so läßt sich leicht erkennen, daß die Übertragung der von Kulka unter bestimmten Bedingungen erhaltenen Resultate auf andere Verhältnisse nicht möglich sein kann. Eine Lösung der Bestimmung auf diese Art wird also immer daran scheitern, daß nie dieselben Bedingungen eingehalten werden können, da bekanntlich nicht nur die einzelnen Zementflüssigkeiten verschiedene Konzentrationen haben, sondern auch verschiedene Metalle (Zn und Al) enthalten, weshalb bei der Ausführung der Bestimmungen Konzentration und Temperatur zu verschieden ausfallen müssen.

Mit dieser ausführlichen Behandlung der titrimetrischen Bestimmung habe ich wohl gezeigt, wie wenig derartig komplizierte Bestimmungen für quantitative Untersuchungsmethoden geeignet sind. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, nur praktische, einwandfreie Methoden zu verwenden.

Dieser ersten vorbereitenden Arbeit, die den Zweck haben sollte, mich frei zu machen von den Angaben Anderer, vor allem denen der Fabrikanten, folgten die eigentlich für die Zementuntersuchung vorbereitenden Arbeiten, nämlich die Herstellung des Zementes und daraus die der Prüfkörper. Diese Arbeiten stimmen mit dem System von

Dieck überein. Sie wurden bei jeder Bestimmung genau unter denselben Bedingungen ausgeführt, nämlich:

1. Anrühren des Zementes bei 20—22°.
2. Anrühren derselben Menge von 1,0 Pulver + entsprechender Menge Flüssigkeit.
3. Anrührzeit ¾ Minute.
4. Einbringen in die Form ½ Minute.
5. Verwenden von Glasformen mit bestimmten Ausmaßen.
6. Abbinden in der Form 15 Minuten.
7. Trocknen in der Luft 15 Minuten.

Die Pulvermenge wurde auf der Waage abgewogen, die Flüssigkeitsmenge mit einer Pipette abgemessen, deren Tropfen je 0,05 gr. wogen. Mit einer derartigen Zementmenge wurden gleichzeitig zwei Formen gefüllt, die einen Prüfkörper von etwa 0,5 gr ergaben. Pulver und Flüssigkeit wurde in folgenden Verhältnissen gemischt:

100 : 40 100 : 60 100 : 70 100 : 90

Abweichungen von diesem System werden bei den betreffenden Versuchen angegeben.

Wie ich versucht habe, durch Feststellung der im Zement miteinander reagierenden Jonen unmögliche Hypothesen auszuschalten, so versuchte ich durch Einhalten derselben Bedingungen vergleichbare Resultate zu erhalten. Daß nicht genau behandelter Zement auch verschiedene Eigenschaften aufweist, haben die Untersuchungen schon längst ergeben. Die Unkenntnis des Chemismus der Zemente ist natürlich die Hauptfehlerquelle, da dadurch niemand weiß, ob selbst bei peinlichster Einhaltung derselben Bedingungen, soweit das praktisch überhaupt möglich ist, eine ganze Versuchsreihe in chemischer und physikalischer Hinsicht genau gleich ausfällt. Dies erschwert auch die Beurteilung der Resultate sehr, weshalb die meisten ausgefallenen Werte mit dieser Labilität der Zemente erklärt zu werden pflegen.

Zu meinen sämtlichen Versuchen verwendete ich Jakobsen Phosphatzement. — Durch Benutzung der Glasform, die in einer kleinen Metallpresse immer unter denselben Druck gesetzt wird und nicht eingefettet zu werden braucht, glaube ich die Vorbedingungen dafür zu haben, das Wegnehmen von Säure durch Metall und das Anhaften von Fett mit ihren Folgen vermieden zu haben.

Um den ersten Vorgang, den der Erhärtung, zeitlich zu bestimmen, wurde nach obigen Bedingungen angerührter Zement in einen, auf einem Deckglas aufgeklebten Glasring von etwa 2 mm Höhe gebracht und die Erhärtungszeit mit dem Nadelapparat bestimmt, in-

dem jede Minute die Eindringtiefe bis zum Wert = O festgestellt wurde. Ergebnis: 6 Min. b. Verhältnis 100 : 60.

Eine weitere Methode, die primäre Abbindezeit auf elektrischem Wege zu bestimmen, werde ich am Ende dieser Arbeit bringen. Vorausschicken möchte ich nur, daß nach diesen Versuchen die primäre Abbindezeit 15 Stunden dauert, weshalb ich einen Unterschied mache zwischen Erhärtungszeit und primärer Abbindezeit.

Als nächstes folgte die Feststellung der Druckfestigkeit. Dazu wurde in einer Metallform ein Zementkörper von genau ¼ ccm hergestellt und dieser mit Hebelapparat und Differentialpresse geprüft. Der Druck wird von kg zu kg erhöht, indem man ihn jedesmal 10 Sekunden einwirken läßt. Der Druck, der den Körper zum Bersten (nicht Absplittern von Kanten) bringt, ist der gesuchte.

Die Stoßfestigkeit wurde mit dem Fallhammer (Gewicht 300,0) und denselben Prüfkörpern wie für die Druckfestigkeit bestimmt. Beginnend in 10 cm Höhe, wurde in Zeitabständen von ½ Min. die Höhe um 5 cm vergrößert. Die der Zertrümmerung vorausgegangene Höhe wird angegeben. (Da die Arbeit von v. Hofen die Bestimmungen der Druck- und Stoßfestigkeit genau ausgeführt enthält, kann ich auf weitere Angaben verzichten.).

Die bis jetzt angegebenen Methoden sind schon mehrfach angewandt worden und sollen nur der Vollständigkeit halber der Arbeit eingefügt werden.

Die Feststellung der Veränderung des abgebundenen Zementes in Luft, Wasser und einer Lösung von ½% Milchsäure und ½% NaCL, deren Genauigkeit daran scheitert, daß sich stets mehrere Vorgänge, wie z. B. Aufnahme von Wasser neben Lösung in Wasser, nebeneinander abspielen, wurde folgendermaßen ausgeführt:

Aus einer Zementmischung wurden drei etwa gleich große Prüfkörper hergestellt, von denen

das Gewicht mit der Analysenwaage,
der Längsdurchmesser mit dem Meßmikroskop

festgestellt wurden. Jeder Körper kam in ein Reagensglas, der 1., um der Einwirkung von Luft, der 2. von destilliertem Wasser, der 3. von je ½%iger NaCL-Milchsäure ausgesetzt zu werden. Die Proben wurden alle 2 Tage gemessen und nach Abtrocknen mit Filtrierpapier und 15 Minuten Trocknen an der Luft gewogen, außerdem die Oberflächenveränderungen und die Ausflockungen in Augenschein genommen.

Nimmt man nun an, daß der in Wasser gelegene und an der Luft wieder getrocknete Zement in Bezug auf den Gehalt fest gebundenen Wassers der normalen Zusammensetzung eines Zementes entspricht,

der in Luft aufbewahrte jedoch nur Substanzverlust durch Wasserentziehung erleidet, läßt sich folgendes Schema aufstellen:

Zement in Luft = a gr — x gr Wasser (x = der Menge Wasser, die verdunstet + der Menge Wasser, die zur totalen Abbindung (Hydratisation) fehlt).
Zement in Wasser = b gr + x H_2O — y gr Substanz
Zement in Säure = c gr + x H_2O — z gr Substanz

Da nach den Untersuchungen Diecks die Hydratisation des Zementes nach 24 Stunden abgeschlossen ist, so ist nach dieser Zeit nur festzustellen, wieviel der in Wasser gelegene Zement Substanz verloren hat (also y nach 24 Stunden), um das normale Gewicht pro Einheit feststellen zu können. Dies kann durch Wägen des Glührückstandes oder durch Titration mit Uranylacetat (siehe unten) unter Umrechnung auf Orthophosphate geschehen. Da a, b und c bekannte Werte sind, können die andern Werte errechnet werden.

Ein Hauptuntersuchungsgebiet bildete von jeder die sog. „Freie Säure", allerdings meist bei der Untersuchung der Silikatzemente, weniger bei der der Phosphatzemente. Den Ergebnissen meiner Untersuchungen bei Phosphatzement kann ich noch einige vergleichende Resultate von Silikatzementen zur Seite stellen. Die Bezeichnung „Freie Säure" hat sich wohl, seit Kulkas Theorie der „Dissotiation primärer Phosphate in tertiäre Salze und freie Säure" in der Literatur erschien, bei den Zementuntersuchungen eingebürgert. Es sind damit also saure Salze und evtl. vorhandene freie Säure gemeint. Da nach Rebel für die sog. Säuretheorie „nur die saure Komponente maßgebend und die Schädigung der Pulpa durch freie Säure wie durch saure Salze dieselbe ist", soll diese Bezeichnung „kurz und treffend" sein. Abgesehen davon, daß dieser, wie auch Rebel zugibt, chemisch nicht ganz richtige Ausdruck im voraus die Wirkung primärer Salze auf Zahnbein und Pulpa der reiner Säurewirkung gleichstellt, wozu bei derartigen Untersuchungen keine Veranlassung vorliegt, glaube ich doch, daß ein Unterschied besteht, ob tatsächlich freie Säure oder nur saure Salze im abgebundenen Zement vorhanden sind. Die Wirkung dieser Beiden müssen aber erst weitere Untersuchungen restlos klären. Auch der Umstand, daß Kulka bei keinem seiner Versuche — selbst kurz nach dem Anrühren nicht — freie Säure feststellen konnte, berechtigt nicht, diese ganz aus der Untersuchung auszuschließen, indem gleich bis zum Phenolphthaleinumschlag titriert wird, und diese Bezeichnung für saure Salze zu verwenden. Die Anwesenheit freier Säure ist immerhin möglich und von mir auch tatsächlich bei manchen Zementen und Mischungsverhält-

nissen nachgewiesen worden. Bei der Titration des abgebundenen Zementes halte ich es daher für nötig, zunächst mit Methylorange festzustellen, wieviel reine freie Säure vorhanden ist und erst dann die sauren Salze mit Phenolphthalein zu bestimmen. Woher die freie Säure stammt, ob aus der Dissotiation primärer Salze oder von ungebundener Säure, ist ja schließlich einerlei. Es ist ja auch noch nicht bewiesen, ob die p_H des primären Zinkphosphats den Umschlag des Methylorange hervorrufen kann. In diesem Falle wäre dann wohl diese Säurewirkung, wie Kulka annimmt, gleich der freier Säure. Bei der Titration mit dem Indikator Phenolphthalein verbraucht allerdings vorhandene freie Säure gegenüber den primären Salzen doppelte Mengen Lauge, was einen gewissen Ausgleich darstellen könnte. Doch ist wohl anzunehmen, daß vollkommen ungebundene Säure in Zementen gefährlicher ist, also diese Zemente schlechter zu beurteilen sind als solche mit nur primären Salzen. Dieser Nachweis darf also nicht vernachlässigt werden, wenn die Untersuchungsmethode auch für neue Zemente gültig sein soll. Interessant dürfte vielleicht noch sein, daß in dem schon erwähnten Handbuch von Gmelin als Ergebnis der Untersuchungen Demels über die Dissotiation prim. Zinkphosphates ($Zn\ H_4(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) in dem 2—3-fachen Vol. Wasser die Formel: $10\ ZnO \cdot 4\ P_2O_5 \cdot 10\ H_2O$ angegeben ist, über deren genaue Zusammensetzung er nichts sagen kann. Es wird deshalb auch schwer festzustellen sein, was bei der Titration mit Lauge bei verschiedenen Konzentrationen vor sich geht und vor allem, was bei der Lösung solcher Salze durch die geringe Menge Gewebsflüssigkeit im Zahne selbst abgespalten wird. Kulka dürfte auch hier mit seiner Theorie etwas zu weit gegangen sein. Wir müssen daher wie bisher die Wirkung auf das lebende Gewebe durch praktische Versuche am Patienten feststellen.

Rebel fand bei seinen Untersuchungen, daß Phosphatzemente nach 1 Stunde unpulverisiert keine primären Salze mehr abgeben, Silikatzemente dagegen noch bis zu 5 Tagen. Diese Angaben kann ich nach meinen Versuchen bestätigen, wodurch die Auffassung der Schädigung der Pulpa durch saure Salze eher unterstützt würde, da unter Phosphatzementen viel seltener eine Pulpenschädigung auftritt. Ob dieser chronische Reiz saurer Salze tatsächlich eine Pulpa abzutöten vermag oder ob freie Säure vorhanden sein muß, müssen erst weitere Untersuchungen ergeben. Zu fordern ist aber vorerst jedenfalls, daß auch Silikatzemente keine freie Säure enthalten und möglichst schon nach einer Stunde säurenegativ sind.

Den Wert der Titration als quantitative Bestimmung von freier Säure und sauren Phosphaten habe ich schon vorne charakterisiert.

Bei der Titration des abgebundenen Zementes kommt noch hinzu, daß die chemische Zusammensetzung dessen, was titriert wird, unbekannt ist, damit aber die bei der Titration sich abspielenden Vorgänge noch weniger vermutet werden können als bei der der Zementflüssigkeiten. Es wurde daher der Verbrauch an Lauge als „Säureidentität" angenommen, und ich glaube, daß unter Verzicht auf die quantitative Richtigkeit und auf irgendwelche Umrechnungsformeln, die die Ungenauigkeit kleiner oder größer machen, die Titration zusammen mit Versuchen am lebenden Zahn verwendbar ist, wenn dort festgestellt wird, wie groß der Verbrauch an Lauge, auf die Einheiten bezogen, sein darf, ohne daß eine Schädigung der Pulpa nachgewiesen werden kann.

Obwohl die Titration des abgebundenen Zementes also nur ein Behelf ist, habe ich doch versucht, sie möglichst einwandfrei durchzuführen, um ihren Wert andern Bestimmungen gegenüber feststellen zu können. Bei der Durchführung der Bestimmungen reduzierte ich jeden Prüfkörper bzw. dessen Pulver auf 0,5 gr. Als geeignetste Lösung stellte ich n/50 NaOH fest, da bei der zu bestimmenden sehr stark verdünnten Lösung n/10 NaOH zu große Fehlergrenzen ergibt. Titriert wurde mit einer in 1/50 ccm eingeteilten Mikrobürette. Da diese Versuche nur für die Methodik Verwendung finden sollten, benützte ich immer das Verhältnis Pulver: Flüssigkeit = 100 : 50. Die Versuche sollen hier kurz wiedergegeben werden.

Zunächst ließ ich je einen Prüfkörper total und pulverisiert in 30 ccm Wasser 12, 24, 48 und 72 Stunden liegen. Bei der Titration der Filtrate brauchte ich ohne Ausnahme für die pulverisierte Probe nur die Hälfte der Menge Lauge wie für die totale.

Bei je einer Probe tot. und plv. brauchte ich je 1,0 ccm zur Bindung freier Säure, bei den andern war freie Säure nicht nachweisbar. Beim 2. Auszug der Proben verbrauchte die tot. Probe weniger Lauge als die plv., es lösten sich also aus dem Pulver weniger basische Salze als saure, im ganzen aber mehr als bei der tot. Probe.

Nach ½stündigem Erwärmen der Proben bis zum Kochen verbrauchte die plv. Probe das 2½fache NaOH der tot.

Der 3. Versuch war folgender: Je 2 Proben plv. und tot. wurden mit 40 ccm Wasser 24 Stunden extrahiert, auf 100 ccm verdünnt, $^1/_3$ davon mit NaOH, 2mal je $^1/_3$ mit Uranylacetat titriert. Die Bestimmungen mit Uranylacetat gaben beidemal die 10fachen Werte gelöster Anteile auf H_3PO_4 gerechnet als die mit NaOH. Daraus ist nicht nur zu schließen, daß basische Phosphate in der Lösung sind, sondern auch, daß durch Titration mit Lauge hauptsächlich die sauren Bestandteile bestimmt werden, obwohl ein Verbrauch durch die basischen Salze bei dem amphoteren Charakter des Zn immerhin möglich wäre.

Nach diesen Erfahrungen, die nicht nur die Methoden von Dieck, Rebel und Richter als nicht einwandfrei erkennen lassen, da sie nach 24stündigem Liegen in NaOH und Zurücktitrieren, oder nach 24- bzw. 48stündigem Liegen in Wasser wegen sekundärer Umsetzungen keine brauchbaren Resultate ergeben können, ist auch die Ansicht Rebels, durch seine Methode Höchstwerte durch weitestgehende Hydrolyse zu bekommen, nicht absolut richtig.

Nach diesen Feststellungen folgte ich der Methode Kulkas und schüttelte jede Probe je 2 Minuten mit destilliertem Wasser aus und titrierte das Filtrat. Rebel hat recht, wenn er diese Methode als ungenau bezeichnet, da bei denselben Zementen zu verschiedene Resultate erzielt werden. Wiederholt man aber das Ausschütteln 3mal nacheinander, so kompensieren sich die Ergebnisse derart, daß dieselben Mischungsverhältnisse immer dieselbe Summe an NaOH verbrauchen.

Diese Methode halte ich daher für die einwandfreieste.

Freie Säure war bei Phosphatzement nur bei extremen Verhältnissen nach Pulverisieren der Proben, bei Silikatzement außer unter diesen Bedingungen auch nur bei nicht guten Präparaten festzustellen. Außer den oben angegebenen Bedingungen habe ich die für eine Titration mit Lauge nötigen Voraussetzungen eingehalten und möchte anschließend eine kurze Zusammenstellung der Ausführung der Titration geben, wie ich sie als am einwandfreiesten festgestellt habe.

1. Verwendung möglichst karbonatfreier n/50 Lauge.
2. Verwendung frisch ausgekochten destillierten Wassers und Feststellung des Verbrauchs an Lauge bis zum Phenolphthaleinumschlag.
3. Titration bis zum Methylorangeumschlag = freie Säure.
4. Titration bis zum Phenolphthaleinumschlag = saure Salze.
5. Durch Vergleichslösungen immer auf denselben Ton titrieren (evtl. unter Zufügen von NaCL-Lösung.)
6. Immer dieselbe Menge Zement mit derselben Menge Wasser (20 ccm) 2 Min. schütteln, das Filtrat titrieren und dies 3mal wiederholen.
7. Berücksichtigung des NaOH-Verbrauches des destillierten Wassers.
8. Eine von Zeit zu Zeit notwendig werdende Titerbestimmung wird am einfachsten mit n/50 HCL ausgeführt. Um zu sehen, ob die Lösung Karbonat enthält, kann eine zweite Bestimmung mit Dimethylaminoazobenzol als Indikator ausgeführt werden. Die Titer sind verschieden, wenn Karbonat in der Lösung ist.

Da nicht nur Zn, sondern auch Al eine schwache Base ist, dürfte in chemischer Hinsicht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Untersuchungsmethoden der Zinkphosphat- und Aluminiumphosphatzemente bestehen.

Erwähnen möchte ich noch, daß ich Phosphat- und Silikatzemente (Verhältnis je 60 : 100) nach 15 Min. langem Erhärten 1, 5 und 24 Stunden je eine Probe in feuchter Watte, eine an der Luft liegen ließ. Wie schon angegeben, wurden immer 2 Proben aus einer Mischung hergestellt. Die Titration ergab bei sämtlichen Phosphatzementen in Luft und Wasser k e i n e n Verbrauch an NaOH, während Silikatzement (Degussa) folgende Werte lieferte:

	trocken:	naß:
Nach 1 Stunde	1,6	0,2 (ccm n/50 NaOH)
nach 5 Stunden	0,60	0,18
nach 24 Stunden	0,34	0,1

Allerdings ergaben die pulverisierten Proben auch bei Phosphatzementen Werte. Ist der Verbrauch an Lauge = O, so besteht die Möglichkeit, daß nichts in Lösung ging, oder aber, daß basische Stoffe gelöst wurden. Es müßte dies also noch besonders festgestellt werden.

Die Titration mit Lauge enthält eigentlich zwei voneinander abhängige Bestimmungen, nämlich

1. der Menge gelöster saurer Phosphate und evtl. vorhandener freier Säure;
2. der daraus sich ergebenden Säurewirkung.

Die Berechnung des ersten Punktes ist wegen der Unkenntnis der gelösten Stoffe und der Ungenauigkeit der Titration nicht möglich, weshalb der 2. Punkt auch nur „relativ" bestimmt wird. Die Menge gelöster saurer Bestandteile ist außerdem nicht unbedingt proportional ihrer Säurewirkung. Da Phenolphthalein basische Salze anzeigt, muß die Bestimmung saurer Salze durch Titration mit Lauge immer zu große Werte liefern. Ich glaube deshalb, daß ein reelleres Bild erhalten wird, wenn diese Bestimmungen getrennt auf andere Weise ausgeführt werden.

Die Menge gelöster Phosphate, ob sauer oder alkalisch, ergibt die schon erwähnte Titration mit Uranylacetat. Ob bei nur 2 Minuten langem Ausschütteln auch basische Salze in Lösung gehen, müßte noch festgestellt werden. Diese Methode stellt somit eine genaue Bestimmung der Löslichkeit der Zemente in Wasser dar, gegenüber der nicht sehr genauen schon erwähnten Methode (s. S. 14). Die Löslichkeit der Zemente in Säure kann aber ebenfalls mit dieser Methode festgestellt werden, wenn statt Milchsäure Essigsäure verwendet wird. Es ist allerdings damit nur möglich, Phosphate bzw. Phosphorsäure zu bestimmen und wegen der Unkenntnis der Zusammensetzung der gelösten Salze auch nur eine Berechnung auf PO_4 bzw. H_3PO_4, da aber der Hauptanteil gelöster Salze aus Phosphaten bestehen dürfte, ist diese Bestimmung doch wohl genauer als die andere. Ist außerdem die Menge verwendeter Phosphorsäure bekannt, so läßt sich leicht

feststellen, wieviel Prozent nicht unlöslich gebunden ist. Diese Zahl gibt dann den Grad der Löslichkeit an. Die Ausführung der Bestimmung selbst ist allerdings nur für Reihenversuche geeignet, da die Uranylacetatlösung durch blinde Versuche und gravimetrische Kontrollbestimmungen erst auf diese geringen Konzentrationen eingestellt werden muß.

Die gravimetrische Bestimmung, die bei nur wenigen Ausführungen der Titration mit Uranylacetat vorzuziehen ist, ist für Reihenbestimmungen aber nicht geeignet, da sie bedeutend mehr Zeit erfordert.

Die tatsächliche Säurewirkung des Zementes wird durch Feststellung der p_H mit der Konzentrationskettenmethode am genauesten bestimmt. Diese Methode ist allerdings an eine große Apparatur geknüpft. Ich habe deshalb die Bestimmung mit dem Universalindikator „Merk" durchgeführt, der eine p_H bis $\pm$ 0,1 feststellen läßt. Für unsere Zwecke ist dies auch vollkommen genügend. Die Einfachheit und Genauigkeit dieser Methode, die nach der jedem Indikator beigegebenen Anweisung geschieht, dürfte wohl geeignet sein, die titrimetrische Bestimmung restlos zu ersetzen. Ich halte sie sogar für viel besser, da nicht die Menge saurer Bestandteile wesentlich ist, sondern ihre p_H. Außerdem wird bei der Titration mit Phenolphthalein, wie schon angegeben, bis zur p_H 9 titriert, während der Neutralitätspunkt bei p_H 7 liegt. Die p_H-Bestimmung ergibt aber auch die genaue Feststellung vorhandener basischer Salze.

Zur Ausführung ist zu sagen, daß ebenfalls wie bei der Titration immer dieselbe Menge Zement mit derselben Menge H_2O 2 Minuten geschüttelt und die p_H des Filtrates bestimmt wird. Auch hier fand ich ab und zu beim zweiten Mal Ausschütteln eine größere p_H als beim ersten Mal, so daß eine 3malige Bestimmung analog der Titration nötig ist. Die niederste p_H wird dann angegeben. Verwendet man kein sog. „Leitwasser" mit der p_H 7, so ist die p_H des verwendeten destillierten Wassers vorher zu bestimmen und zu berücksichtigen. Vergleichende Versuche ergaben die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate, wobei alle Zemente unter denselben vorne angegebenen Bedingungen hergestellt wurden. Sie wurden also nach 15 Minuten langem Trocknen 2 Minuten mit 20 ccm Wasser geschüttelt und das Filtrat geprüft. Die p_H Grenzwerte für die Indikatoren sind folgende:

p_H des Methylorange	3,1— 4,4
p_H des Phenolphthalein	8 —10

In der Tabelle ist die Reaktion des Methylorange zum Vergleich mit positiv (+ freie Säure) oder negativ (− keine freie Säure) angegeben. Außerdem bedeutet tot. = totale Probe, plv. = pulverisierte Probe,

a) = erstes Mal Ausschütteln,
b) = zweites „ „
c) = drittes „ „

Das verwendete destillierte Wasser hatte die p_H 6,8.

I. Verhältnis Pulver: Säure:

		Methylorange:	p_H:
Lithodont	100 : 80	tot. —	6,0
		plv. —	4,5
Transluzin	100 : 60	tot. +	4,0
		plv. +	4,0

(niederere p_H ist mit dem Universalindikator nicht festzustellen.)

II. Methylorange ist immer negativ.

			p_H:	p_H:	p_H:
Lithodont	100 : 80	a)	tot. 6,0	b) 6,5	c) 6,8
			plv. 4,5	5,4	4,5
Transluzin	100 : 70	a)	tot. 5,8	b) 6,0	c) 6,5
			plv. 4,0 (M-!)	5,5	5,0
Syntrex	100:60 1. Probe	a)	tot. 5,5	b) 5,5	
	2. Probe	„	6,5	5,9	
Jakobsen Phosphat	100:60 1. Probe	a)	6,0		
	2. Probe		6,0		

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß bei Transluzin a) plv. p_H 4,0 ist, während Methylorange keinen Umschlag zeigte. Die p_H-Bestimmung ist aber sicher die genauere.

Durch Versuche habe ich festgestellt, daß bei Anwendung von mehr dest. Wasser, z. B. 50 ccm, die Bestimmung nicht wesentlich anders ausfällt, jedoch nicht mehr so deutlich ist. Es ist aber trotzdem der Genauigkeit wegen erforderlich, unter denselben Bedingungen zu arbeiten, d. h. immer dieselbe Menge dest. Wassers zu verwenden.

Auch die genaue Menge des Zementes spielt natürlich nicht dieselbe Rolle wie bei der Titration, ist jedoch einzuhalten.

Die Bestimmung der p_H der abgebundenen Zemente und der Zeit, nach der der Neutralitätspunkt erreicht ist, dürfte aber der einzige Weg sein, zusammen mit den entsprechenden klinischen Versuchen sichere Werte feststellen zu können, die es ermöglichen, in Laboratoriumsversuchen eine pathologische Wirkung eines Zementes im voraus zu bestimmen.

In gewissem Zusammenhang mit der Löslichkeit der Zemente, die ich wie gesagt in dem %-Gehalt der an Wasser wieder abgegebenen Phosphorsäure sehe, steht ihre Porosität. Die verschiedenen Methoden, bei denen Farbstoffe oder Agentien in Zementkörper gebracht und nach Verschluß der Öffnung in ein Lösungsmittel oder Reagens gelegt wurden, um nach der Färbung oder Reaktion die Durchdringtiefe und Geschwindigkeit festzustellen, mußte ich nach meinen Versuchen ablehnen. Als einzige brauchbare Methode fand ich das Einlegen des Prüfkörpers in eine Methylenblaulösung und Messen der Eindringtiefe mit dem Meßmikroskop.

Eine Säurefuchsinlösung $2‰$ und $10‰$, die ich ebenfalls zu verwenden suchte, hat sich deshalb nicht bewährt, da die Färbung zu diffus ist, um mit dem Mikroskop einigermaßen genau gemessen werden zu können. Ich verwendete deshalb eine $2‰$ und eine $10‰$ Methylenblaulösung. Die Prüfkörper wurden von ½ bis zu 24 Stunden in den Lösungen gelassen, nach dem Herausnehmen mit Filtrierpapier abgetrocknet und nach vollständigem Trocknen zerbrochen. Die Eindringtiefe wurde immer von der breiten Kante der Seite aus gemessen, die nicht auf dem Boden des Färbegefäßes lag, da diese Seite nicht so intensiv gefärbt werden kann.

Abb. 1: 2 Silikatzemente, der eine mit diffuser, gleich tiefer Färbung, der andere mit breiter starker Randzone und geringer diffuser Färbung

Die starke Färbung erstreckte sich teils nur auf eine Randzone, teils auf den ganzen Körper. Bei Phosphatzementen folgt meist auf eine stark gefärbte Randzone eine diffus gefärbte Zone, was bei Silikatzementen nicht immer der Fall ist.

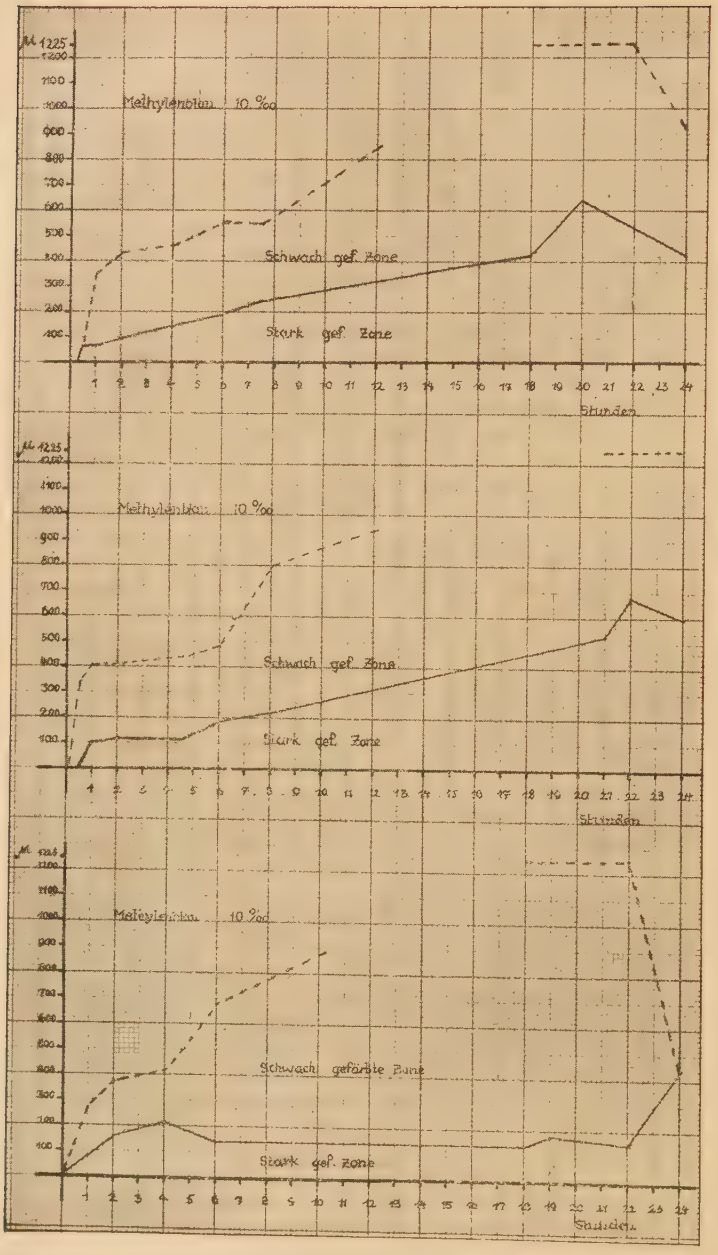
Die Messung wurde so vorgenommen, daß zunächst die stark gefärbte Zone festgestellt wurde, dann die schwach gefärbte. Es ist aber bei den Phosphatzementen sehr schwer festzustellen, ob ein kleiner Kern noch ungefärbt ist oder schon eine leichte Färbung zeigt. Dementsprechend sind die Kurven, bei denen die ganz ausgezogene Linie die Tiefe der starken, die gestrichelte Linie die der schwachen Färbung anzeigt, unterbrochen (s. Abb. 2). Da die graphische Darstellung sich auf die Hälfte des gefärbten Körpers, der 2,5 mm Durchmesser hat, beschränkt, so hat die Färbung den Körper vollkommen durchdrungen, wenn die Kurve die Höhe von 1,225 mm erreicht hat.

Des Vergleiches wegen führte ich noch folgende Untersuchungen durch: Je 2 Phosphat- und 2 (Degussa) Silikatzementprüfkörper (Verh. 60 : 100) wurden nach 15 Minuten langem Abbinden, was dem Erhärten im Munde vor Speichelzutritt entsprechen soll, nach 1-, 5- und 24stündigem Liegen in Luft bzw. sehr nasser Watte je 1 Stunde gefärbt. Die Ergebnisse waren folgende:

Phosphatzement und Lithodont in Luft gelegen wurden durchweg tiefer gefärbt als in Wasser, während bei Degussa-Silikatzement das Gegenteil der Fall war. Außerdem hat Silikatzement, der in Wasser lag, ein viel „porzellanähnlicheres" Aussehen und, wie v. Hofen feststellte, eine höhere Druck- und Stoßfestigkeit. Es sind also drei Punkte verbessert: P o r o s i t ä t, A u s s e h e n, D r u c k f e s t i g k e i t.

Allerdings ist das nicht bei allen Silikatzementen der Fall. Das schönere Aussehen dürfte wohl von einer größeren, mehr wasserhaltigen Kristallform herrühren und ebenso die erhöhte Widerstandsfähigkeit, da diese größeren Kristalle wohl eine festeres Gefüge darstellen. Auch das Einbringen noch plastischen Zementes in die Farblösung ergab nur eine scharfe, starke, aber nicht tief gefärbte Randzone, nicht, wie man erwarten könnte, ein vollständiges Durchdringen des Farbstoffes. Erklären ließe sich dies durch den bei der Abbindung entstehenden Dampfdruck, der das Eindringen verhindert.

Zuletzt möchte ich noch auf die „p r i m ä r e A b b i n d e z e i t" zurückkommen. Wie D i e c k feststellte, daß Zement nach dem Erhärten noch einige Zeit gegen Wasser empfindlich ist, welches in chemisch fester Bindung aufgenommen wird — was wohl auf den


Methylenblau 10 ‰
Schwach gef. Zone
Stark gef. Zone
Stunden
Methylenblau 10 ‰
Schwach gef. Zone
Stark gef. Zone
Stunden
Methylenblau 10 ‰
Schwach gefärbte Zone
Stark gef. Zone
Stunden

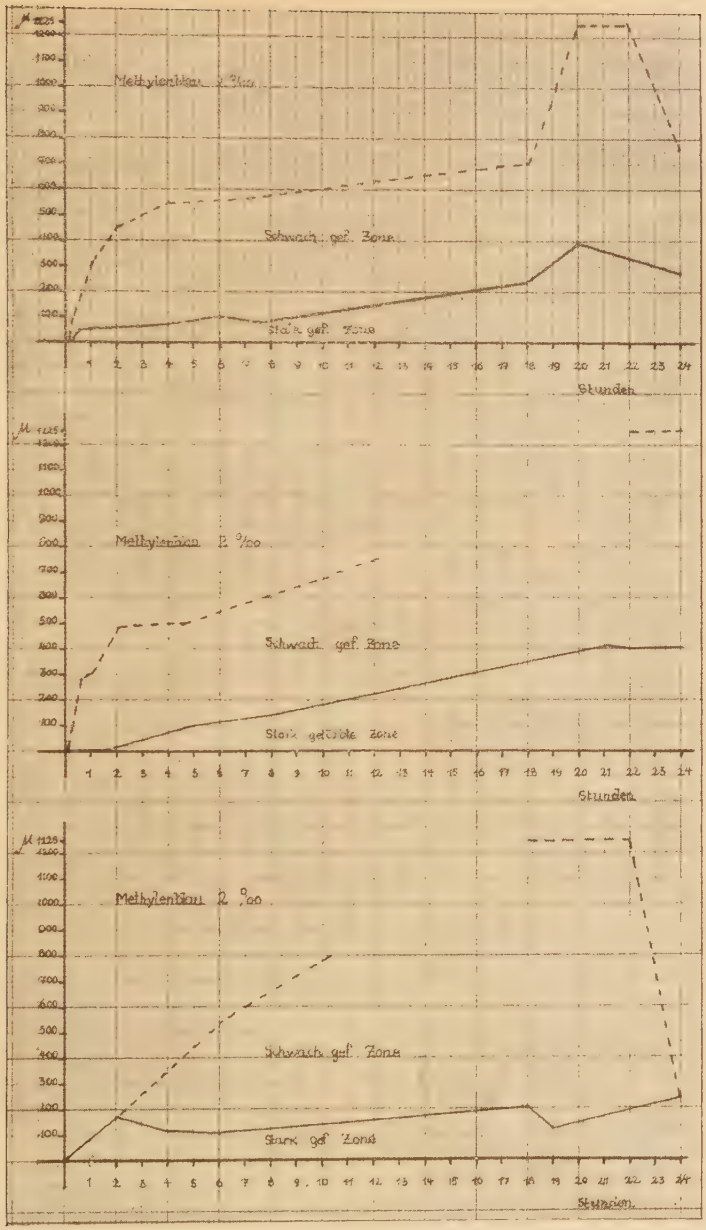


Abb 2: Eindringtiefe von Methylenblaulösung 2 ‰ und 10 ‰ in Phosphatzement. (Je 2 nebeneinander abgebildete Kurven stellen die Ergebnisse eines Verhältnisses von Pulver-Säure dar und zwar von unten nach oben 100 : 50, 100 : 70, 100 : 90.)

eben geschilderten Kristallisationsvorgängen beruht — und daß Phosphatzement sehr labil und ungleich, Silikatzement im Vergleich dazu viel stabiler ist, so konnte ich feststellen, daß die „Labilität" des Phosphatzementes sich über eine Zeit von 15 Stunden erstreckt, während die des Silikatzementes nur 20 Minuten beträgt. Diese „meßbare Labilität" nannte ich schon „primäre Abbindezeit", als die Zeit, nach der mit unsern Instrumenten Veränderungen nicht mehr feststellbar sind. Die endgültige Abbindung der Zemente dürfte sich wohl über Jahre erstrecken.

Die Feststellung erfolgte durch Messen der durch Zement hindurchgegangenen Korrosionsströme, die zwischen Gold und Aluminium bzw. Zinn bestehen, mit dem Gleichstrommilligalvanometer. Daß die Schwankungen der Leitfähigkeit auf inneren Umsetzungen beruhen, dürfte als sicher anzunehmen sein.

Ausgeführt wurde die Bestimmung folgendermaßen: Zwischen eine Feingold- und Aluminium- (bzw. Zinn-)elektrode wurde eine ca. 2,5 mm hohe Glasmatrize mit kreisrundem Ausschnitt gebracht, dieser mit Zement gefüllt und der Auschlag des Galvanometers bis zur endgültigen Ruhe verfolgt, wobei eine geringe gleichbleibende Leitfähigkeit zurückbleibt. Die Kurven, (die zum Teil nicht bis zur endgültigen Ruhelage verfolgt werden konnten) geben wohl ein eindeutiges Bild.

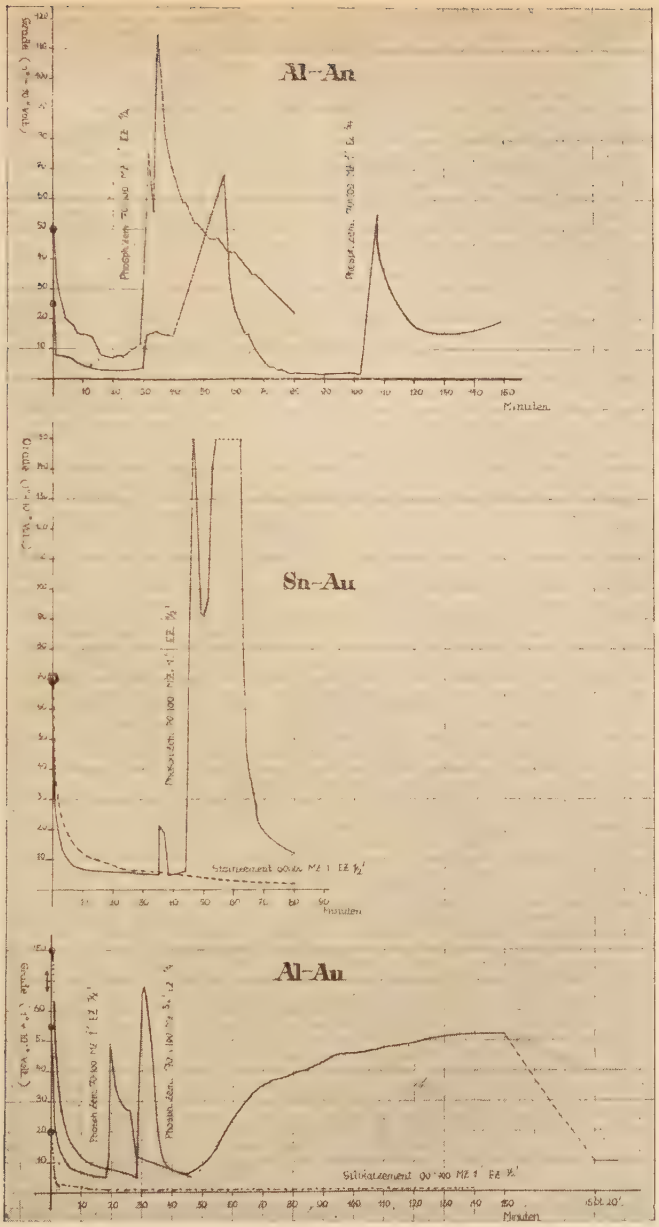
Aus den Kurven ergibt sich außer dem schon oben Gesagten, daß Steinzement, der zwischen Phosphat- und Silikatzement steht, ebenso stabil ist wie Silikatzement, daß ferner bei längerer Zeit bis zum Einbringen in die Form die Kurve sich analog, jedoch mit geringeren Ausschlägen darstellt.

Die sich über Jahre erstreckende sekundäre Abbindung der Zemente dürfte wohl bei unsern Zementen sehr unter dem Einfluß des äußeren Milieus, in dem sie sich abspielen, stehen. Wenn ich hier, wie es schon öfters geschehen ist, die Chemie der Portlandzemente zum Vergleich heranziehe, da nach den heutigen Forschungen anzunehmen ist, daß auch Zahnzemente unter die Kolloidchemie fallen, also Gelmassen fortwährend Abbindeflüssigkeit nach dem Kern zu ziehen, so besteht doch hier der grundlegende Unterschied, daß Portlandzemente zum Abbinden Wasser benötigen und bekommen, während unsere Phosphorsäure brauchen, von außen aber vor allem eine wässerige Flüssigkeit erhalten. Es ist deshalb anzunehmen, daß sie sich langsam restlos umbilden müssen. Diese Umbildung, die wohl ebenfalls Jahre dauern wird, ist vielleicht mit Lösung oder Abbröckelung der Teile verbunden, die am meisten Wasser, also am wenigsten Säure mehr enthalten. Damit könnte nicht nur die Löslichkeit und das Rauhwerden der glattpolierten Füllungen erklärt werden, sondern auch der Verbrauch der noch überschüssigen Säure.

a)

b)

c)



MZ — Zeit der Mischung von Pulver und Säure. EZ – Einbringzeit in die Form.

Abb. 3 a—c: Leitfähigkeit von Korrosionsströmen bei verschiedenen Zement- und Mischungsverhältnissen während des Abbindens.

Zu b: Der Ausschlag konnte nicht größer werden, da das Galvanometer nur 150 Grade anzeigt.

Sieht man sich die in der Einleitung wiedergegebene Zusammenstellung von Dieck an, so läßt sich wohl sagen, daß diese erschöpfende Untersuchung der Zemente wohl zur Kenntnis der Zusammenhänge bezüglich ihrer Güte sehr interessant ist und zu Verbesserungen bei der Herstellung sicher nützlich sein dürfte, jedoch nicht unbedingt für den, der nur die Güte eines Zementes, nicht aber die Ursachen derselben untersuchen will. Hier möchte ich vor allem den von Kulka aufgestellten Grundsatz, „die systematische Untersuchung so zu präzisieren, daß alle Zementuntersuchungen auf eine Norm gebracht werden", nochmals erwähnen und sehe die Lösung darin, daß entsprechend der Normenprüfung bei Portlandzementen vorgegangen wird.

Da die Ausarbeitung einer Normenprüfung noch längere Zeit in Anspruch nehmen wird, möchte ich einen heute schon möglichen Vorschlag für die Angaben der Güte der Zemente machen, die es dem Praktiker ermöglichen, das nach den bisherigen Erfahrungen beste Präparat herauszufinden. Dazu halte ich die Angabe folgender, unter denselben Bedingungen erhaltenen Werte für nötig:

1. Das beste Mischungsverhältnis in bezug auf die Güte des Zementes mit Angabe:
   a) der Erhärtungszeit,
   b) der p_H nach 15 Minuten abbinden,
   c) der Zeit, nach der die p_H 6,5—7 ist,
   d) der Löslichkeit in Wasser,
   e) der Löslichkeit in sauren Lösungen nach Hydratisation,
   f) der Druck- und Stoßfestigkeit nach Hydratisation,
   g) der Porosität (angegeben in mm Eindringtiefe einer Farblösung, z. B. Methylorange $10^0/_{00}$, nach 24 Stunden.)
2. Dieselben Werte für ein Mischungsverhältnis, dessen Säuremenge um 10 Teile vermehrt ist und ein weiteres, dessen Säuremenge um 10 Teile reduziert ist.

Daraus lassen sich die Zemente mit der breitesten Verwendungsbasis feststellen.

Diese Angaben weiter zu verkürzen (vielleicht unter Verzicht der Druck- und Stoßfestigkeit, die meist groß genug sind), wird weiteren Arbeiten überlassen bleiben müssen.

Herrn Prof. Dr. Wannenmacher möchte ich für die entgegenkommende Unterstützung dieser Arbeit an dieser Stelle verbindlichst danken.

Literatur

Abraham: Wesen der Zahnzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk 1927, S. 645—656.

Asch, Dr. W. u. Dr. D.: Wie müssen Silikatzemente zusammengesetzt sein, daß ein Absterben der Pulpa unter ihnen vollkommen ausgeschlossen ist? Deutsche zahnärztl. Wochenschr. 1908, S. 214—218.

Dieck: Über eine methodische Prüfung der Silikatzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1922, S. 225—241 u. 289—305.

Greve: Theoretische u. praktische Studien über Zahnzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1913, S. 346—358.

Hensel: Über die Methoden der Silikatzementprüfung, ihre Vereinfachung und Bewertung. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1922, S. 494—503.

Kulka: Aschers künstlicher Zahnschmelz. Österr.-Ungar. Vierteljahresschr. f. Zahnheilk. 1905, S. 403—411.

Kulka: Über die wichtigsten mechanischen und einige chemische Eigenschaften der Silikat- und Zinkphosphatzemente. Öst.-Ung. Vierteljahresschrift f. Zahnheilk. 1907, S. 568—602.

Kulka: Über die Möglichkeit chemischer bzw. pathologischer Wirkungen von Zementfüllungen. Österr.-Ung. Vierteljahrsschr. 1911, S. 43—60.

Kulka: Die neueren Zemente und ihre Eigenschaften. Zeitschr. f. Stomatol. Öster. 1927, S. 872 und 1080.

Kulka: Welchen Wert haben Laboratoriumsversuche für die Beurteilung unserer Füllmaterialien? Österr. Zeitschr. f. Stomat. 1927., S. 597.

Morgenstern: Untersuchungen der Silikat- und Zinkphosphatzemente unter besonderer Berücksichtigung ihrer physikalischen Eigenschaften. Österr.-Ung. Vierteljahrsschr. f. Zahlheilk. 1905, S. 514—536.

Proell: Experimentelle Untersuchungen über die Ursache des Pulpatodes unter Silikatzementen nebst theoretisch praktischen Studien über Zemente und andere Füllmaterialien. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1913, S. 81—122.

Proell: Erwiderung auf Herrn Greves vorstehenden Artikel. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1915, S. 358—360.

Ravitzer, Chemie der Silikatzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1909, S. 269—281.

Rebel: Haben unsere Aluminiumphosphatfüllungen eine spezifisch schädigende Wirkung auf die Pulpa? Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1922, S. 737—744.

Rebel: Untersuchungen über die Einwirkung der Zink- und Aluminiumphosphatzemente auf Zahnbein und Pulpa. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1923, S. 298—308.

Schreiber: Kritische Studien der jüngsten Arbeiten über Silikatzemente. Deutsche zahnärztl. Wochenschr. 1919, S. 49—55, 334—336 u. 358.

Sprungmann: Zur Chemie und Physik der Silikatzemente. Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1923, S. 429—442.

Lebenslauf

Paul Golder, geb. am 14. Januar 1904 in Hülben OA. Urach, machte im Frühjahr 1922 in Stuttgart am Dillmann-Realgymnasium das Maturum. Nach zweijähriger Praktikantenzeit als Vorbildung zum Apothekerberufe und einjähriger Assistentenzeit studierte er in Tübingen vom SS. 1925 bis SS. 1927 Pharmazie und nach bestandenem Staatsexamen in München und Tübingen Zahnmedizin. Im Frühjahr 1928 legte er die zahnärztliche Vorprüfung in München und im Herbst 1930 die Staatsprüfung in Tübingen ab.